

DERWENT-ACC-NO: 1994-140881

DERWENT-WEEK: 200115

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Reinforcing ceramic composite material, useful for  
producing engine member - composed of silicon carbide  
fibre and matrix of nano-composite material of carbide  
grains

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0110639 (March 19, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 06087657 A</u>	March 29, 1994	N/A	007	C04B 035/58
JP 3141512 B2	March 5, 2001	N/A	007	C04B 035/80

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06087657A	N/A	1992JP-0110639	March 19, 1992
JP 3141512B2	N/A	1992JP-0110639	March 19, 1992
JP 3141512B2	Previous Publ.	JP 6087657	N/A

INT-CL (IPC): C04B035/58, C04B035/584, C04B035/80

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06087657A

BASIC-ABSTRACT:

Reinforcing ceramic composite material is composed of silicon carbide fibre and  
matrix of carbide nano-composite material of carbide grain or nitride  
nano-composite material of nitride grain.

USE/ADVANTAGE - Used for producing engine member, turbine engine member and a  
rocket engine member. High strength at high temp. and fracture toughness value  
is obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: REINFORCED CERAMIC COMPOSITE MATERIAL USEFUL PRODUCE ENGINE MEMBER  
COMPOSE SILICON CARBIDE FIBRE MATRIX NANO COMPOSITE MATERIAL  
CARBIDE GRAIN

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-E09; L02-H02A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1247U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-064788

PAT-NO: JP406087657A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06087657 A

TITLE: SILICON CARBIDE BASED INORGANIC FIBER REINFORCED CERAMIC  
COMPOSITE MATERIAL

PUBN-DATE: March 29, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NIIHARA, KOICHI

NAKAHIRA, ATSUSHI

YAMAMURA, TAKETAMI

SATO, MITSUHIKO

TAMURA, MAKOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UBE IND LTD

N/A

APPL-NO: JP04110639

APPL-DATE: March 19, 1992

INT-CL (IPC): C04B035/58, C04B035/80

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composite material exhibiting excellent strength and fracture toughness at a normal temp. to a high temp. by using a silicon carbide based inorganic fiber as a reinforcing material and a specific carbide based nanocomposite material or nitride based nanocomposite material as a matrix.

CONSTITUTION: The silicon carbide based inorganic fiber reinforced ceramic composite material is obtained by using the silicon carbide based inorganic fiber as the reinforcing material and the carbide based or nitride based nanocomposite material nanocomposited by carbide particles and/or nitride particles as the matrix. In the nanocomposite material, the nitride of an element such as silicon, boron, aluminum, magnesium and the composite nitride of these elements, sialon, etc., are mentioned as the nitride based ceramic to be a base phase and dispersion particles. Also, in the nanocomposite material, the carbide of an element such as silicon, titanium, zirconium, aluminum, uranium, tungsten, tantalum and a composite carbide of these elements are exemplified as the carbide based ceramic to be a base phase and dispersion particles.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87657

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 35/58  
35/80

識別記号

1 0 2 M  
C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平4-110639

(22)出願日

平成4年(1992)3月19日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 新原 皓一

大阪府枚方市香里カ丘9丁目7番1142号

(72)発明者 中平 敦

大阪府吹田市青山台1丁目2番C33-307号

(72)発明者 山村 武民

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社無機材料研究所内

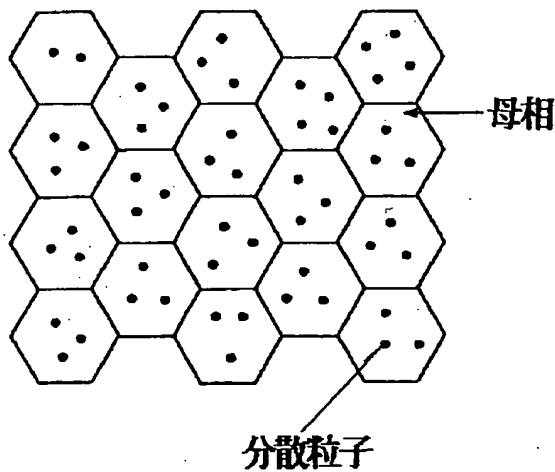
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料

(57)【要約】

【目的】常温から高温まで優れた強度及び破壊靱性値を示すセラミックス複合材料を提供する。

【構成】炭化ケイ素系無機繊維を強化材とし、炭化物粒子及び／又は窒化物粒子でナノ複合化した炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材をマトリックスとする、炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料。



粒内ナノ複合材料

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化ケイ素系無機繊維を強化材とし、炭化物粒子及び／又は窒化物粒子でナノ複合化した炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材をマトリックスとする、炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高強度、高靱性、及び高耐熱性を有する炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料に関する。本発明のセラミックス複合材料は、ローター、ステーター、燃焼器のようなタービンエンジンの部材、ノーズコーン、ノズルのようなロケットエンジンの部材、ピストンヘッド、副燃焼室、バルブのような内燃機関の部材として、好適に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】窒化ケイ素のような窒化物セラミックスあるいは炭化ケイ素のような炭化物セラミックスは、耐熱性に優れたセラミックスとしてよく知られているが、靱性が低いために、エンジニアリングセラミックスとしての用途が限定されていた。最近になり、上記の窒化物セラミックスあるいは炭化物セラミックスを各種の強化材と複合化させることにより、強度及び靱性を向上させる試みが積極的に行われている。

【0003】例えば、「Journal of the American Ceramics Society」第73巻678～683ページ（1990年）には、窒化ケイ素は20体積%の炭化ケイ素ウイスカで強化することにより、破壊靱性の目安となる臨界応力拡大係数（ $K_{Ic}$ ）が $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ から約 $7.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に向上することが開示されている。しかし、複合材料は曲げ強度が約700MPaから約550MPaに低下することが上記文献に記載されている。

「Ceramic Engineering and Science Proceeding」第6巻632～645ページ（1985年）に、窒化ケイ素は米国テキストロン社製の炭化ケイ素繊維30体積%を複合化することにより、 $K_{Ic}$ が $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ から約 $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に向上するが、曲げ強度が約900MPaから約400MPaに低下することが開示されている。

【0004】「日本セラミックス協会学術論文誌」第9巻180～182ページ（1991年）には、炭化ケイ素繊維のアリフォーム中に化学気相蒸着法により炭化ケイ素マトリックスを蒸着させて製造した複合材料は、 $13\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の $K_{Ic}$ 及び約300MPaの曲げ強度を有することが記載されている。この複合の曲げ強度は、例えば、「Ceramic Bulletin」第65巻326～335ページ（1986年）に開示さ

2

れているモノリシックな炭化ケイ素の曲げ強度約700MPaに比較して非常に低いことが理解される。

【0005】特公平2-39468号公報には、ポリメタロカルシランから得られる、ケイ素、炭素、チタン又はジルコニウム、及び酸素からなる無機繊維で強化されたセラミックス複合材料が開示されている。上記公報の第2表によると、無機繊維強化窒化ケイ素複合焼結体の曲げ強度は室温で約1.15GPaであるが、1300℃では常温強度の約55%である約0.65GPaにまで低下する。また、上記公報の第1表によれば、無機繊維強化炭化ケイ素複合焼結体は、1400℃における曲げ強度は常温の強度の約80%を保持しているが、常温での曲げ強度が約0.55GPaときわめて低いことが理解される。

## 【0006】

【問題点を解決するための技術的手段】本発明の目的は、自動車エンジンを始めとする各種熱機関に好適に使用することのできる、常温から高温まで優れた強度及び高い破壊靱性値を示すセラミックス複合材料を提供することにある。本発明の上記目的は、炭化ケイ素系無機繊維を強化材とし、炭化物粒子及び／又は窒化物粒子でナノ複合化した炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材をマトリックスとする、炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料によって達成される。

【0007】本発明における炭化ケイ素系無機繊維の一具体例としては、（1）ケイ素及び炭素、あるいはケイ素、炭素及び酸素からなる非晶質物質、又は（2） $\beta$ -SiC及びCの結晶質微粒子、場合によりこの結晶質微粒子と非晶質SiO<sub>2</sub>との集合体、（3）上記（1）の非晶質物質と上記（2）の集合体との混合物で構成されている無機繊維を挙げることができる。この無機繊維における構成元素の割合は、一般に、Si：30～75重量%、C：25～65重量%、O：0～30重量%である。上記無機繊維は、例えば、特開平2-259114号公報、同2-246710号公報に記載の方法に従って調製することができる。

【0008】炭化ケイ素系無機繊維の他の例としては、

（1）ケイ素、炭素、チタン又はジルコニウム、及び酸素からなる非晶質物質、又は（2） $\beta$ -SiC、MC、C、 $\beta$ -SiCとMCとの固溶体、及びMC<sub>1-x</sub>からなる群から選択される少なくとも1種の結晶質超微粒子と、非晶質のSiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>からなる集合体（MはTi又はZrを示し、xは0より大きく1未満の数である。）、又は（3）上記（1）の非晶質物質と上記（2）の集合体との混合物で構成されている無機繊維を挙げることができる。この無機繊維における構成元素の割合は、通常、Si：26～60重量%、C：23～62重量%、M：0.5～30重量%、O：0～31重量%である。上記無機繊維は、例えば、特公昭58-5286号公報、同60-20485号公報、本出願人が先

に提案した特願平3-179070号明細書に記載の方法に従って調製することができる。

【0009】炭化ケイ素系無機繊維のさらに他の例としては、(1)ケイ素、炭素及び窒素、あるいはケイ素、炭素、窒素及び酸素からなる非晶物質、又は(2) $\beta$ -SiC、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、C、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、及びサイアロンからなる群から選択される少なくとも1種の結晶質微粒子、場合によりこの結晶質微粒子と非晶質SiO<sub>2</sub>との集合体、(3)上記(1)の非晶質物質と上記(2)の集合体との混合物で構成される無機繊維を挙げることができる。この無機繊維における構成元素の割合は、一般的には、Si:25~65重量%、C:0.1~60重量%、N:0.1~60重量%、O:0~30重量%である。上記無機繊維は、例えば、特開平2-307916号公報に記載の方法に従って調製することができる。

【0010】炭化ケイ素系無機繊維のさらに他の例としては、炭素繊維又はタングステン繊維を芯線とし、その表面に化学気相蒸着法(CVD法)によって炭化ケイ素が蒸着されている無機繊維を挙げることができる。この無機繊維は、例えば、米国テキストロン社から商品名SCSとして市販されている。

【0011】炭化ケイ素系無機繊維の形態については特別の制限はなく、チョップ状繊維、連続繊維から編織された平織、朱子織、多軸織、三次元織あるいは不織布であってもよく、さらに連続繊維を一方に引き揃えたシート状物であってもよい。

【0012】本発明における炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材は、分散粒子である炭化物粒子及び窒化物粒子の少なくとも1種が、母相である炭化物セラミックスあるいは窒化物セラミックスと粒内ナノ複合化、粒界ナノ複合化あるいは粒内及び粒界の両ナノ複合化した組織によって構成されるセラミックスである。粒内ナノ複合化した組織とは、例えば図1に示すモデルのように、炭化物系セラミックスあるいは窒化物系セラミックスの母相粒内にナノオーダーの分散粒子を分散させて母相粒子そのものを複合化した組織である。他方、粒界ナノ複合化した組織とは、例えば図2に示すモデルのように、炭化物系セラミックスあるいは窒化物系セラミックスの母相粒界にナノオーダーの分散粒子を分散させて複合化した組織である。このような炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材は、例えば、「日本セラミックス協会学術論文誌」第99巻947~982ページ(1991年)に記載された方法に従って調製することができる。

【0013】本発明におけるナノ複合材において母相及び分散粒子となる窒化物系セラミックスの具体例としては、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、チタン、モリブデンのような元素の窒化物、これら元素の複合窒化物及びサイアロンを挙げることができる。本発

明におけるナノ複合材において母相及び分散粒子となる炭化物系セラミックスの具体例としては、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ウラン、タングステン、タンタル、ハフニウム、ホウ素、鉄、マンガンのような元素の炭化物及びこれら元素の複合酸化物を挙げることができる。

【0014】母相となるセラミックス粒子の系は通常0.05~1000 $\mu$ mである。分散粒子の形状については特別の制限はなく、球状、多面状、板状、針状のいずれであってもよい。分散粒子の大きさは、一般に、球状又は多面状の場合には、相当直径1~10000nmであり、板状又は針状の場合には、最大長さあるいは厚さが10000nmである。ナノ複合材中における分散粒子の割合は、一般に、複合材に対して1~50体積%である。

【0015】本発明の炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料は、炭化ケイ素系無機繊維及び炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材を、それ自体公知の方法に従って配合し、焼結することによって調製することができる。炭化ケイ素系無機繊維がチョップ状物である場合は、チョップ状の繊維及びナノ複合材の粉末を混合した混合物を調製する。炭化ケイ素系無機繊維が長繊維、織物、不織布又はシート状物である場合は、これらから構成される層及びナノ複合材の粉末から構成される層を交互に積層した積層物を調製する。ついで、上記の混合物又は積層物を、所望の形状に成形した後、あるいは成形と同時に加熱焼結することによって、本発明の炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料を得ることができる。複合材料における炭化ケイ素系無機繊維の割合は、通常、1~70体積%である。

【0016】上記の混合物又は積層物の成形方法としては、それ自体公知の方法、例えば、金型プレス法、ラバープレス法、押出し法、シート法を採用することができる。成形時のバインダーとして、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、アルミニウムアルコキシドのような公知の有機重合体、さらにポリカルボシラン、ポリメタロカルボシランを使用することができる。焼結方法についても特別の制限はなく、成形物を常圧下又は減圧下で焼結する方法、成形及び焼結を同時に行うホットプレス法又は熱間静水圧プレス法のようなそれ自体公知の方法を採用することができる。加熱焼結温度は、通常、400~2500℃である。加熱焼結温度が過度に低いとマトリックスであるナノ複合材が充分には焼結せず、その温度が過度に高いと炭化ケイ素系無機繊維の分解が起こるようになる。

【0017】本発明の炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料の別の調製方法として、マトリックスの原料粉末として炭化物系ナノ複合材あるいは窒化物系ナノ複合材の粉末自体を使用する代わりに、ナノ複合材の原料となる炭化物系セラミックスの粉末と窒化物系セラ

5

ミックスの粉末とを公知の方法によって混合した混合粉末を使用する以外は、上記と同様の方法を採用することもできる。この場合、成形及び焼結過程中に、マトリックスのナノ複合化及びマトリックスと炭化ケイ素系無機繊維との複合化が同時に、あるいは逐次的に起こり、本発明の炭化ケイ素系無機繊維強化セラミックス複合材料が調製される。

## 【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。参考例における無機繊維の引張強度及び引張弾性率は特に断りのない限りストランド法で測定した値である。

## 参考例1

ジメチルジクロロシランを金属ナトリウムで脱塩素縮合して合成されたポリジメチルシラン100重量部に対してポリボロシロキサン3重量部を加え、窒素ガス中350℃で熱縮合して、式( $\text{Si}-\text{CH}_2$ )で示されるカルボシラン単位から主としてなる主鎖骨格を有し、カルボシラン単位のケイ素原子に水素原子及びメチル基を有するポリカルボシランを得た。このポリカルボシランにチタンテトラブトキシドを加え、窒素ガス中340℃で橋かけ反応することにより、カルボシラン単位100部と式( $\text{Ti}-\text{O}$ )のチタノキサン単位10部とからなるポリチタノカルボシランを得た。

【0019】上記ポリチタノカルボシランを溶融紡糸し、空気中190℃で不融化处理して得た不融化糸を、300~500℃の第1ゾーン、500~800℃の第2ゾーン、800~1300℃の第3ゾーン、及び1300~1600℃の第4ゾーンからなる温度勾配を設けた連続焼成炉を用い、窒素ガス中で連続的に焼成した。得られた無機繊維は図3に示すよう、繊維表面に向かって炭素含有量が連続的に増大した表面傾斜組成を持つ炭化ケイ素系無機繊維であった。以下これを無機繊維Aという。無機繊維Aは、繊維径11 $\mu\text{m}$ 、引張強度3.30GPa、引張弾性率180GPaであった。

## 【0020】参考例2

参考例1で得られたポリチタノカルボシランを溶融紡糸し、空気中190℃で不融化处理した後、窒素ガス中1500℃で焼成して、炭化ケイ素系無機繊維を得た。以下この無機繊維を無機繊維Bという。無機繊維Bは繊維系11 $\mu\text{m}$ 、引張強度3.0GPa、引張弾性率160GPaであった。無機繊維Bの比抵抗は1.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ であり、10GHzにおける誘電率は11であり、4~50GHzのマイクロ波を良好に吸収した。

## 【0021】参考例3

参考例1で得られたポリチタノカルボシランを溶融紡糸し、空気中190℃で不融化处理した後、窒素ガス中1100℃で焼成して、炭化ケイ素系無機繊維を得た。以下この無機繊維を無機繊維Cという。無機繊維Cは繊維系11 $\mu\text{m}$ 、引張強度2.5GPa、引張弾性率140GPaであった。無機繊維Cの比抵抗は4.5 $\times 10^6$

6

$\Omega\cdot\text{cm}$ であり、3~50GHzのマイクロ波を良好に透過した。

## 【0022】参考例4

ジメチルジクロロシランを金属ナトリウムで脱塩素縮合して合成されたポリジメチルシランを還流冷却器を備えた反応容器に入れ、窒素流通下で攪拌しながら容器内が450℃になるように徐々に加熱し、450℃で15時間保持した。冷却した後、反応生成物をキシレン溶液として取り出し、キシレンを蒸発させて、数平均分子量2000の固体状ポリカルボシランを得た。このポリカルボシランを溶融紡糸し、紡糸繊維をヘリウムガス気流中5MGyの電子線を照射した後、ヘリウムガス気流中200℃に加熱し、ついでアルゴンガス気流中で1200℃で焼成して、炭化ケイ素系無機繊維を得た。以下この無機繊維を無機繊維Dという。無機繊維Dは炭素含有量1重量%以下、繊維系13 $\mu\text{m}$ 、引張強度3.5GPa、引張弾性率220GPaであった。

## 【0023】参考例5

ヘキサメチルシクロトリシラザン100gに水酸化カリウム1gを加え、窒素ガス中310℃で5時間加熱してポリシラザンを合成した。このポリシラザンを窒素ガス中280℃で溶融紡糸し、直径20 $\mu\text{m}$ のポリシラザン繊維を得た。この繊維に窒素ガス中20MGyの電子線を照射した後、20体積%のアンモニアを含むアンモニアとアルゴンとの混合ガス中で、1300℃で焼成して、炭化ケイ素系無機繊維を得た。以下この無機繊維を無機繊維Eという。無機繊維Eは、ケイ素、炭素、窒素及び酸素からなり、単繊維試験法で測定した引張強度及び引張弾性率は、それぞれ、2.2GPa及び170GPaであった。

## 【0024】参考例6

ヘキサメチルジシラザン及びアンモニアを1000℃で化学気相反応させた後に、窒素ガス中、1350℃で4時間熱処理して、ケイ素、炭素及び窒素からなる複合粉末を製造した。この複合粉末は非晶質構造であり、不純物としての酸素の含有量は2重量%以下であった。

## 【0025】実施例1

参考例6で得られた複合粉末を窒化ケイ素製ボール及び窒化ケイ素製ボットを使用して、ボールミルによりエタノールと蒸留水との体積比が4:1の混合溶媒中で30時間粉碎して複合粉末のスラリーを得た。このスラリーに焼結助剤として酸化イットリウム粉末及び酸化アルミニウム粉末をそれぞれ5重量%添加し、さらに成形バインダーとしてポリエチレンオキサ이드を複合粉末に対して10重量%添加した後、窒化ケイ素製ボールを使用して12時間湿式混合し、マトリックス原料のスラリーを得た。参考例1で得られた無機繊維Aの束を空気吹きつけによって開繊した後に、上記のマトリックス原料のスラリーに浸漬し、各無機繊維Aの周りにマトリックスの粉末を付着させた。マトリックスの粉末を付着させた無

7

機繊維Aの束を角形ドラムに巻き取った後、充分に乾燥してアブリグシートを作製した。

【0026】このアブリグシートを所定の形に切断した後、離型剤として窒化ホウ素を塗布した黒鉛ダイス中に積層させ、アルゴンガス雰囲気中、1800℃の温度、50MPaの圧力でホットプレスして、炭化ケイ素粒子がナノ複合化した窒化ケイ素系ナノ複合材をマトリックスとする無機繊維強化セラミックス複合材料を得た。複合材料中の無機繊維Aの割合は40体積%であり、マトリックス中の炭化ケイ素粒子の含有量は30体積%であった。この複合材料の曲げ強度は常温で1.43GPa、1300℃で1.30GPaであった。シェブロンノッチ法により測定した複合材料の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は19MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>であった。上記複合材料中の繊維とマトリックスとの界面付近を透過型電子顕微鏡によって観察したところ、図4に示すように、マトリックスと繊維との間に界面層が求められ、エネルギー分散型X線分光分析により調べたところ、この界面層が炭素層であることが明らかになった。

#### 【0027】実施例2

参考例6で得られた複合粉末を、窒化ケイ素ボール及び窒化ケイ素ボットを使用して、ボールミルによりエタノールと蒸留水との体積比が4:1の混合溶媒中で30時間粉砕して複合粉末のスラリーを得た。このスラリーに、焼結助剤としての酸化イットリウム及び成形バインダーとしてのポリエチレンオキサイドを複合粉末に対してそれぞれ8重量%及び10重量%を添加した後、窒化ケイ素ボールを使用して12時間湿式混合した後に充分乾燥させて、マトリックス原料の混合粉末を得た。参考例2で得られた無機繊維Bの束を空気を吹きつけることにより開繊して得られた無機繊維Bのシートと上記のマトリックス原料の粉末とを、離型剤としてのホウ素を塗布した黒鉛ダイス中に交互に積層させ、窒素ガス雰囲気中、1820℃、50MPaの圧力でホットプレスして、炭化ケイ素粒子がナノ複合化した窒化ケイ素系ナノ複合材をマトリックスとする繊維強化セラミックス複合材料を得た。複合材料中の無機繊維Bの割合は50体積%であり、マトリックス中の炭化ケイ素粒子の含有量は30体積%であった。この複合材料の曲げ強度は常温で1.35GPa、1300℃で1.33GPaであった。シェブロンノッチ法により測定した複合材料の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は21MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>であった。また、この複合材料は良好なマイクロ波吸収性能を示した。

#### 【0028】実施例3

無機繊維Aに代えて参考例3で得られた無機繊維Cを使用した以外は、実施例1におけると同様にして、アブリグシートを作製した。このアブリグシートを所定の形に切断した後、離型剤として窒化ホウ素を塗布した黒鉛ダイス中に積層させ、アルゴンガス雰囲気中、177

8

0℃の温度、70MPaの圧力でホットプレスして、炭化ケイ素粒子がナノ複合化した窒化ケイ素系ナノ複合材をマトリックスとする繊維強化セラミックス複合材料を得た。複合材料中の無機繊維Cの割合は60体積%であり、マトリックス中の炭化ケイ素粒子の含有量は30体積%であった。この複合材料の曲げ強度は常温で1.3GPa、1300℃で1.1GPaであった。シェブロンノッチ法により測定した複合材料の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は22MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>であった。

#### 10 【0029】実施例4

無機繊維Aに代えて無機繊維Dを使用し、かつホットプレス圧力を70MPaに変えた以外は、実施例1におけると同様にして、炭化ケイ素粒子がナノ複合化した窒化ケイ素系ナノ複合材をマトリックスとする繊維強化セラミックス複合材料を得た。複合材料中の無機繊維Dの割合は40体積%であり、マトリックス中の炭化ケイ素粒子の含有量は30体積%であった。この複合材料の曲げ強度は常温で1.42GPa、1300℃で1.41GPaであった。シェブロンノッチ法により測定した複合材料の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は17MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>であった。

#### 【0030】実施例5

参考例6で得られたケイ素、炭素及び窒素からなる複合粉末に、焼結助剤としての酸化イットリウム粉末及び酸化アルミニウム粉末をそれぞれ6重量%及び2重量%添加し、窒化ケイ素ボール及び窒化ケイ素ボットを使用して、ボールミルによりエタノール中で25時間粉砕して複合粉末のスラリーを得た。このスラリーからエタノールを蒸発させてマトリックス原料粉末を得た。参考例5で得られた無機繊維Eの束を空気を吹きつけることにより開繊して得られた無機繊維Eのシートと上記マトリックスの原料粉末とを、離型剤として窒化ホウ素を塗布した黒鉛ダイス中に交互に積層させ、窒素ガス雰囲気中、1450℃の温度、75MPaの圧力でホットプレスして、仮焼結体を得た。この仮焼結体をガラスカプセルに真空封入し、アルゴンガス中、1750℃の温度150MPaの圧力で熱間静水圧プレスを行い、炭化ケイ素粒子がナノ複合化した窒化ケイ素系ナノ複合材をマトリックスとする繊維強化セラミックス複合材料を得た。複合材料中の無機繊維Eの割合は45体積%であった。この複合材料の曲げ強度は常温で1.25GPa、1300℃で1.15GPaであった。シェブロンノッチ法により測定した複合材料の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は15.5MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>であった。

#### 【0031】実施例6

離型剤として窒化ホウ素を塗布した黒鉛ダイス中に、米国テキストロン社製の炭化ケイ素繊維(SCS-6)及び実施例5で得られたマトリックスの原料粉末を交互に積層した後に、1800℃及び45MPaの圧力でホットプレスし、炭化ケイ素粒子がナノ複合化した窒化ケイ

50

素系ナノ複合材をマトリックスとする繊維強化セラミックス複合材料を得た。複合材料中の炭化ケイ素繊維の割合は45体積%であった。この複合材料の曲げ強度は常温で1.5GPa、1300℃で1.45GPaであった。シェブロンノッチ法により測定した複合材料の破壊靱性値( $K_{Ic}$ )は $19.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0032】

【図面の簡単な説明】

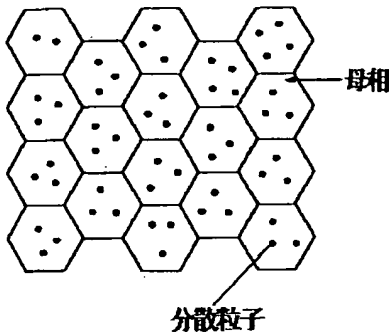
【図1】粒内ナノ複合材料のモデルである。

【図2】粒界ナノ複合材料のモデルである。

【図3】参考例1で得られた無機繊維Aの組成分布である。

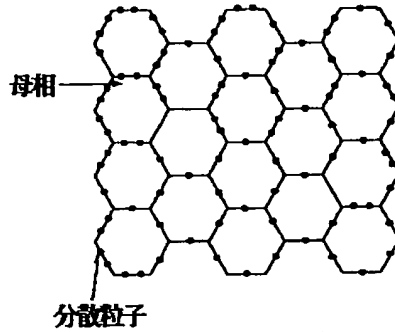
【図4】実施例1で得られた複合材料における繊維とマトリックスとの界面付近の透過型電子顕微鏡写真及び写真中の各領域の定性分析結果である。

【図1】



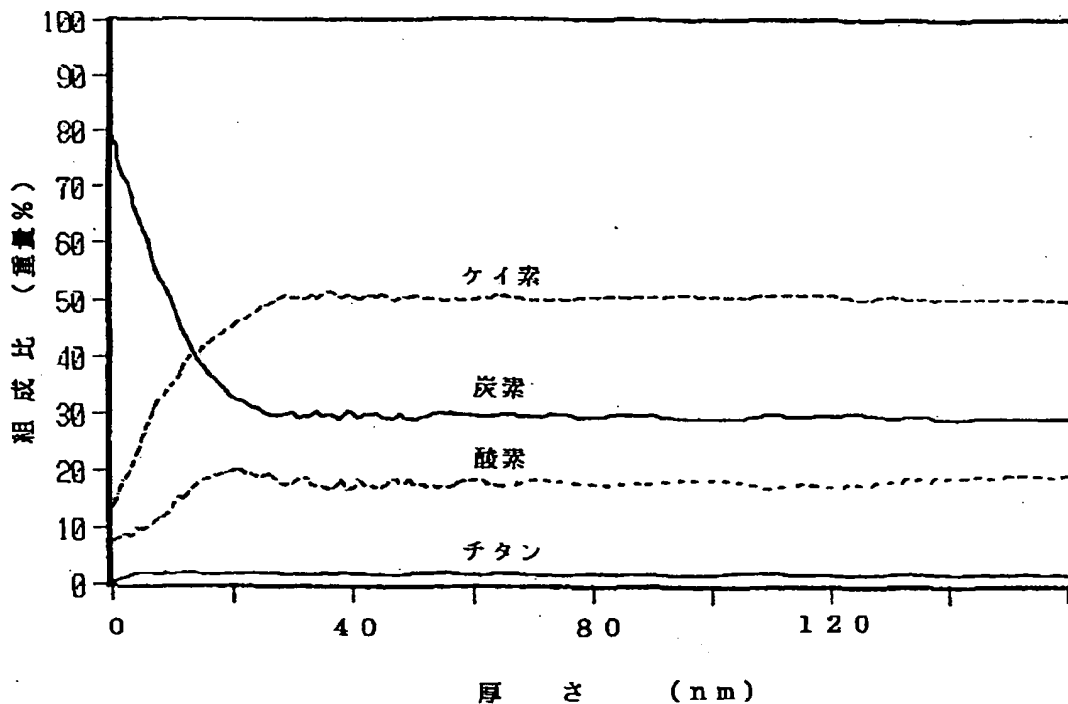
粒内ナノ複合材料

【図2】



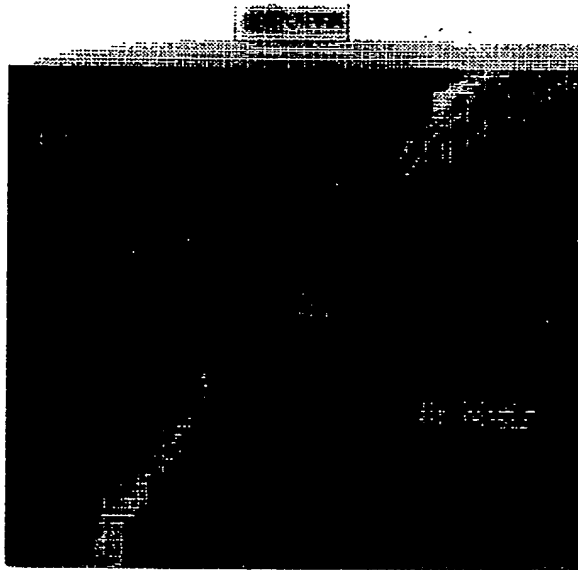
粒界ナノ複合材料

【図3】





【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 光彦  
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社無機材料研究所内

(72)発明者 田村 誠  
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社無機材料研究所内